

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ УГЛЕВОДОРОДОВ, ВХОДЯЩИХ В
СОСТАВ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ, НА ЭНТАЛЬПИЮ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ**

А.А. Сычева, М.В. Майлин, Е.В. Францина

Научный руководитель - научный сотрудник Е.В. Францина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время в России самым используемым видом топлива для двигателей внутреннего сгорания является дизельное топливо, производство которого ежегодно значительно возрастает. Причиной роста потребления дизельного топлива в России является увеличение численности легковых автомобилей с дизельным двигателем внутреннего сгорания и обновлением парка грузовых автомобилей и автобусов, среди которых дизельные составляют 98% и 62,5 %. [4].

Дизельное топливо – это образующаяся энергия при сгорании, поэтому одним из основных требований к дизельным топливам является способность давать максимальный тепловой эффект при сгорании. При горении органического топлива, содержащиеся в нем углеводороды окисляются кислородом, выделяя значительное количество теплоты. В конечном итоге тепловые, химические и технические характеристики природного энергоносителя оказывают определяющее влияние на энергетические и экономические показатели целесообразности его использования. [5]

Теплотворная способность дизельных топлив зависит от состава и структуры углеводородов, входящих в их состав, которая в свою очередь определяется энтальпией их горения. Поскольку энтальпии горения зависят от энтальпий образования отдельных углеводородов различного состава и строения, в том числе наличия двойных и ароматических связей, гетероатомов, линейности, разветвленности или степени их окисленности. В связи с этим актуальной является задача оценки количественного значения энтальпий образования отдельных углеводородов, входящих в состав дизельных фракций, а также влияния их состава и структуры на тепловые характеристики при горении в условиях двигателя.

Для количественной оценки энтальпий образования используются различные методы: метод сжигания в калориметрической бомбе, справочные данные, квантово-химические методы. Недостатком первых является то, что они не позволяют оценить указанные характеристики в условиях двигателя (температура около 2000°C и давлении 50 атм), поэтому в настоящей работе для этих целей были использованы квантово-химические методы расчета, реализованные в программном пакете Gaussian. Данные методы позволяют, в частности, рассчитывать энтальпии образования различных углеводородов при энергетических и физико-химических характеристиках углеводородов как в основном, так и в возбужденном состоянии и получать теоретическую информацию об энергии и свойствах молекул. [1, 6]

Целью данной работы является расчет энтальпии образования углеводородов различного состава и строения квантово-химическим методом DFT (базис B3LYP 3-21G) в условиях дизельного двигателя ($t=2000^{\circ}\text{C}$, $p=50$ атм.) и оценка влияния состава и структуры углеводородов на полученные значения.

Объектом исследования стали молекулы нормальных парафинов, наftenов и аренов с длиной цепи от C_{10} до C_{20} , содержащихся в дизельных фракциях. Расчеты проводили методом DFT (базис B3LYP 3-21G) на программе Gaussian в условиях дизельного двигателя при $t=2000^{\circ}\text{C}$, $p=50$ атм. Результаты расчетов представлены на рисунках 1-3 для парафинов, наftenов и аренов соответственно.

С увеличением длины цепи в ряду нормальных парафиновых углеводородов, значение энтальпии образования увеличивается с 924 МДж/моль для C_{10} до 2058 МДж/моль для C_{20} , а их отрицательные значения свидетельствуют о том, что образовании их молекул энергия выделяется. Для замещенных наftenов и аренов наблюдается аналогичная линейная зависимость энтальпии образования от длины алкильного заместителя (рис. 2, 3 соответственно). При этом значения энтальпий образования для наftenов меняются от 1024 МДж/моль для C_{10} до 2049 МДж/моль для C_{20} и для аренов от 1014 МДж/моль для C_{10} до 2059 МДж/моль для C_{20} . Данные зависимости имеют линейный характер и могут быть описаны уравнениями, указанными на рисунках 1, 2, 3.

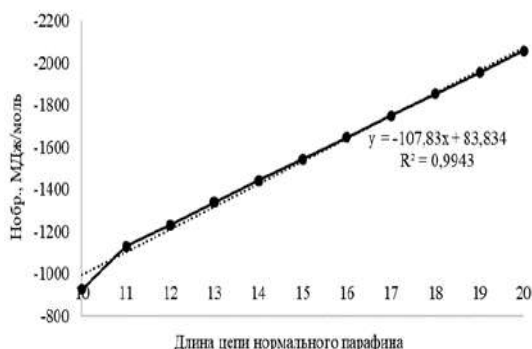


Рис. 1 Зависимость энтальпии образования нормальных парафинов от длины цепи

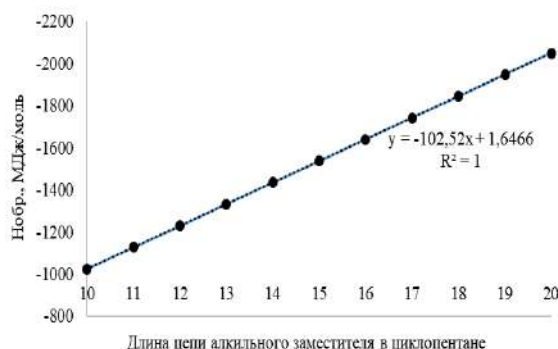


Рис. 2 Зависимость энтальпии образования наftenов от длины цепи алкильного заместителя

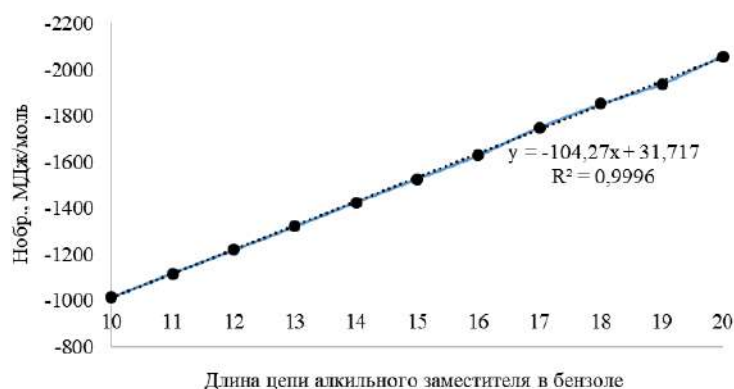


Рис. 3 Зависимость энтальпии образования аренов от длины цепи алкильного заместителя

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для углеводородов с одинаковым количеством атомов углерода в алкильной цепи, но различного гомологического ряда, значения энтальпий образования примерно одинаковы. Это позволяет сделать вывод о преобладающем влиянии состава углеводородов по сравнению с их структурой на значение теплового эффекта сгорания дизельных фракций в условиях двигателя.

Полученные результаты позволяют сделать выводы о том, что:

1. В ряду парафинов, замещенных наftenов и аренов теплота образования молекул углеводородов с увеличением длины цепи возрастает практически в два раза и имеет линейный характер.
2. Тепловой эффект сгорания дизельной фракции будет возрастать с ростом количества тяжелых углеводородов в ее составе.
3. Состав углеводородов, входящих в дизельные фракции, выраженный через количество атомов углерода и водорода вносит значительно больший вклад в значение энтальпии образования молекулы по сравнению с его структурой.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект № 18-79-00095) в Национальном исследовательском Томском политехническом университете в рамках Программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Литература

1. Аминова Р.М. Поверхности потенциальной энергии молекулярных систем. Квантово-химические методы анализа поверхности потенциальной энергии. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 109 с.
2. Бурюкин Ф.А. Улучшение качества низкосажающих дизельных топлив в процессе каталитической гидродепарафинизации // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2014. – С. 14–22.
3. Гуцин С.Н., Зайнуллин Л.А., Казяев М.Д., Юрьев Б.П., Ярошенко Ю.Г. Топливо и расчеты его горения учебное пособие. – Екатеринбург: Уральский государственный технический университет, 2007. – 105 с.
4. Кузора И.Е., Дубровский Д.А., Черепанов В.Д., Дьякина С.Г. Использование среднестиллятных продуктов вторичной переработки нефти для увеличения производства дизельного топлива ЕВРО // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2016. – № 3. – С. 18-24.
5. Попкова О. С., Файзуллина А.И. Определение параметров для эффективного горения малосернистого мазута // Научный журнал Кубанский государственный аграрный университет. – 2017. – № 132. – С. 101-105.
6. Серба П.В., Мирошниченко С.П., Блинов Ю.Ф. Квантово-химические расчеты в программе GAUSSIAN по курсу «Физика низкоразмерных структур». – Таганрог: Изд-во Таганрогского технологического института Южного Федерального университета, 2012. – 100 с.